

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-341201

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

B29C 61/06  
B65D 71/08  
C08J 5/18  
C08J 7/00  
C08L 77/00  
// B29K 77:00  
B29L 7:00

(21)Application number : 2000-160381

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 30.05.2000

(72)Inventor : NAKAMURA TAKEHIRO

## (54) SHRINKABLE BARRIER FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a shrinkable barrier film which shows proper hot water shrinkage as a shrinkable film and shows excellent oxygen barrier as a barrier film.

SOLUTION: A shrinkable barrier film is composed of 60 to 85 mass % of an aliphatic polyamide and 40 to 15 mass % of a xylylene-based polyamide and shows shrinkage of 15 to 40 % when it is treated in hot water at 80° C for 30 min and an oxygen transmission degree of not more than 150 ml/m<sup>2</sup>.day.Mpa. The shrinkable barrier film is manufactured under a specific heat treating condition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-341201

(P2001-341201A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	3 E 0 6 7
B 6 5 D 71/08		B 6 5 D 71/08	A 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 F 0 7 3
7/00	3 0 1	7/00	3 0 1 4 F 2 1 0
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-160381 (P2000-160381)

(22) 出願日 平成12年5月30日 (2000. 5. 30)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 中村 岳博

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ

株式会社宇治プラスチック工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリアシュリンクフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シュリンクフィルムとして適当な熱水収縮率を有し、かつバリアー性フィルムとして優れた酸素バリアー性を有するバリアシュリンクフィルムを提供する。

【解決手段】 脂肪族ポリアミド60～85質量%、キシレン系ポリアミド40～15質量%からなり、80℃熱水中で30分処理した際の収縮率が15～40%であり、かつ酸素透過度が150ml/m<sup>2</sup>・day・MPa以下であるバリアシュリンクフィルム。また、特定熱処理条件により前記バリアシュリンクフィルムを得る製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリアミド 60～85 質量%、キシリレン系ポリアミド 40～15 質量%からなり、80℃熱水中で 30 分処理した際の収縮率が 15～40%であり、かつ酸素透過度が  $150 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  以下であることを特徴とするバリアシュリンクフィルム。

【請求項 2】 脂肪族ポリアミド 60～85 質量%、キシリレン系ポリアミド 40～15 質量%からなる二軸延伸フィルムを、下記式 (I) で表される温度で 24 時間以上熱処理することを特徴とする請求項 1 記載のバリアシュリンクフィルムの製造方法。

$$T_{ga} \leq T_t \leq T_{gx} \quad \cdots (I)$$

$T_{ga}$  : 脂肪族ポリアミドのガラス転移温度 (℃)

$T_{gx}$  : キシリレン系ポリアミドのガラス転移温度 (℃)

$T_t$  : 二軸延伸フィルムの処理温度 (℃)。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリアー性熱収縮フィルム（以下シュリンクフィルム）およびその製造方法に関する。さらに詳しくは水物食品、ハム、ソーセージ等の加工食肉製品等の収縮包装用に好適な、収縮性およびガスバリアー性に優れた包装用シュリンクフィルムおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来ガスバリアー性を有する包装材料としては、ポリ塩化ビニリデン樹脂を積層したプラスチックフィルムが知られており、その優れた性能によって、特に水物食品、ハム、ソーセージ等の食肉加工製品の包装材料として広く使用されている。

【0003】しかし、塩素含有廃棄物に由来するダイオキシン発生が社会問題化し、いわゆる脱塩素包装材料の開発が待たれており、塩素を含有しない樹脂ないしは無機材料を使用した、新たなガスバリアー性プラスチックフィルムへの切り替えが要望されている。

【0004】ガスバリアー性を有する材料としては、ポリ塩化ビニリデン樹脂の他に、アルミニウム、酸化珪素等の無機材料や、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリアクリロニトリル等の有機材料が知られているが、中でもキシリレン系ポリアミドは酸素、水蒸気、芳香成分に対し均衡したバリアー性を有し、食品包装用材料として好適であり、ベースフィルムに積層ないしは混合して使用する方法が知られている。

【0005】しかしながら、キシリレン系ポリアミド樹脂はガスバリアー性が特に高湿度下では悪く、食品包装材料としては必ずしも満足のいくものではない。これらの問題に対し、高温での熱処理を施しその結晶性を上げ分子配向を付与し、ガスバリアー性を向上させるような手法を勘案することが可能ではあるが、フィルムの延伸

・熱処理工程内において高温熱処理することは、同時にフィルムの熱固定を促進することにもなり、該脂肪族系およびキシリレン系ポリアミド樹脂をシュリンクフィルムとして使用する場合、極めて重要な特徴である一定の熱収縮性を十分に確保することが出来ない。

【0006】以上のように、キシリレン系ポリアミド樹脂ブレンドフィルムをバリアシュリンクフィルムとして製造・使用する際、そのガスバリアー性と熱収縮性を並立させることが困難である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、シュリンク包装材料として欠かせない特性である熱収縮性と、生鮮食品用包装材料として重要な特性であるガスバリアー性に優れ、且つ均衡したバリアシュリンクフィルムを提供しようというものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、脂肪族ポリアミドとキシリレン系ポリアミドを適当な割合で含有する樹脂組成物からなるフィルムの製造工程において、二軸延伸して得られる該フィルムを適当な温度で低温熱処理することにより、シュリンクフィルムとしての熱収縮性を損なうことなくガスバリアー性を有するバリアシュリンクフィルムを製造することが出来ることを見出し、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、次の通りである。

【0010】(1) 脂肪族ポリアミド 60～85 質量%、キシリレン系ポリアミド 40～15 質量%からなり、80℃熱水中で 30 分処理した際の収縮率が 15～40%であり、かつ酸素透過度が  $150 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  以下ことを特徴とするバリアシュリンクフィルム。

(2) 脂肪族ポリアミド 60～85 質量%、キシリレン系ポリアミド 40～15 質量%からなる二軸延伸フィルムを、下記式 (I) で表される温度範囲内で 24 時間以上熱処理することを特徴とする前記 (1) のバリアシュリンクフィルムの製造方法。

$$T_{ga} \leq T_t \leq T_{gx} \quad \cdots (I)$$

$T_{ga}$  : 脂肪族ポリアミドのガラス転移温度 (℃)

$T_{gx}$  : キシリレン系ポリアミドのガラス転移温度 (℃)

$T_t$  : 二軸延伸フィルムの処理温度 (℃)

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明における脂肪族系ポリアミドの代表的なものとして、例えばポリε-カブラミド（ナイロン 6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン 66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 610）、ポリウンデカミド（ナイロン 11）、ポリラウラミド（ナイロン 12）、ポリテトラメチレンアジパミド

(ナイロン46) およびこれらの混合物、共重合体等が挙げられ、なかでもナイロン6が好ましい。

【0013】本発明に用いられるキシリレン系ポリアミドの代表的なものとして、例えば、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド、ポリパラキシリレンアジパミドおよびこれらの混合物、共重合体が挙げられ、中でもポリメタキシリレンアジパミドが好ましい。

【0014】本発明を構成するキシリレン系ポリアミドの含有量は、15～40質量%とする必要がある。15質量%より少ない場合十分なガスバリアー性が得られず、40質量%を超えると耐衝撃性をはじめとする強度、曇度をはじめとする光学特性が損なわれ、食品包装材料としての品質を欠くことになる。

【0015】本発明のバリアシュリンクフィルムは、80℃熱水中で30分間処理した際の収縮率が15～40%の範囲にある。該収縮率が15%未満の場合、シュリンク包装材料として適当な収縮性を確保することが出来ず、包装内容物との密着が悪くシュリンク包装の特徴を発揮することが出来ない。40%を超えると、その過大なフィルム収縮により包装形態が崩れ、内容物の破損や包装材の破袋が発生し商品外観を損なうことになる。

【0016】本発明により提供されるフィルムの酸素透過度は $150\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である必要がある。酸素透過度が $150\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ を超える場合、包装内容物を保存するためのガスバリアー性は不十分であり、バリアー性包装材料としては十分ではない。

【0017】次に、本発明のバリアシュリンクフィルムの製造方法について説明する。二軸延伸フィルムを得るために、まず、例えば、混合した原料を押出機で加熱溶解した後、TダイやIダイ等のダイより未延伸シートを押出し、これをエアーナイクキャスト法、静電印加キャスト法等の公知のキャスト法で回転する冷却ドラム上に密着させて急冷製膜する。

【0018】次に、得られた未延伸シートをフィルムの進行方向（以下MD方向）および巾方向（以下TD方向）に共に2.5倍以上延伸した後、120～170℃で熱処理して配向結晶化させることが好ましい。フィルムの延伸方法としてはフラット式逐次二軸延伸法、フラット式同時二軸延伸法等の方法を適用することができる。延伸倍率が2.5倍未満の場合配向結晶化が不十分となり耐衝撃性等の機械的強度が低下する傾向にある。また熱処理温度が120℃未満の場合、得られるフィルムの収縮が過大となりやすく、包装形態が崩れ内容物の破損が起こる場合がある。170℃を超えると逆に収縮性が低下するため、シュリンク包装材料としての特徴が発現しにくい。

【0019】本発明のフィルムは、上記で例示した製膜、延伸、熱処理工程を経て得られた二軸延伸フィルム

を、下記式 (I) で表される温度で熱処理することにより得られる。

$$T_{gA} \leq T_t \leq T_{gX} \quad \cdots (I)$$

$T_{gA}$  : 脂肪族ポリアミドのガラス転移温度 (℃)

$T_{gX}$  : キシリレン系ポリアミドのガラス転移温度 (℃)

$T_t$  : 二軸延伸フィルムの処理温度 (℃)

熱処理温度が $T_{gA}$  未満の場合十分なガスバリアー性を得ることが出来ず、熱処理温度が $T_{gX}$  を超える場合、十分な熱収縮性が得られないことに加え、フィルム収縮による顕著なシワが発生し製品外観が損なわれ、ひいては印刷、ラミネート等の後加工の障害となる等商品価値を低下させることになる。

【0020】脂肪族ポリアミドとしてポリ-ε-カプラミド（ガラス転移温度48℃）、キシリレン系ポリアミドとしてポリメタキシリレンアジパミド（ガラス転移温度75℃）を用いた場合には、48～75℃の範囲で熱処理を行うことができ、特に48～55℃がフィルム巻き出し時のシワ発生を抑える上で好ましい。

【0021】また、熱処理時間は24時間以上必要であり、好ましくは、30～72時間である。24時間未満の場合には、フィルムに十分なガスバリアー性を付与することができない。

【0022】本発明を構成する脂肪族ポリアミド、キシリレン系ポリアミドならびに本発明により提供されるフィルムには、本発明の効果を損なわない範囲において、必要に応じて帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤等の各種添加剤を配合することも可能である。

【0023】本発明により提供されるバリアシュリンクフィルムは、その表面にコロナ処理をはじめとする表面活性処理を施したり、印刷、各種機能コーティング、ラミネート等を行うことにより諸性能を付加し、その利用価値をさらに向上させることも可能である。

【0024】このようにして得られたバリアシュリンクフィルムは、適当な熱収縮性と優れたガスバリアー性を有し、包装用シュリンクフィルムとして好適である。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例および比較例に用いた測定法および評価法は次の通りである。

【0026】(1) 熱水収縮率

巾10mm、長さ100mmのフィルム片を80℃熱水中に30分間浸漬し、熱水処理前後の寸法変化を測定して、原長からの収縮量の、原長に対する百分率で表した。

【0027】(2) 酸素透過度

モダンコントロール社製OX-TRAN 2/20型酸素透過度測定装置を使用し、20℃、相対湿度85%の条件下で測定した。

## 【0028】(3) 曇度

JIS-K-6714により、熱水処理前のフィルムを測定した。

## 【0029】(4) フィルムシワ

500mm巾のフィルムロール外觀について、熱処理した直後、及び同ロールから速度30m/分でフィルムを巻出した際のそれぞれの場合のシワ発生の状態を目視判定し、以下の基準で段階評価した。

○：シワは認められない。

△：ヨリシワが認められる。

×：折れシワが認められる。

## 【0030】実施例1

相対粘度3.0(25℃、95質量%硫酸中)のポリエーカブラミド(ナイロン6)65質量%と、相対粘度3.5のポリメタキシリレンアジバミド(MXD6)35質量%を270℃で混合熔融し、Tダイを用いてシート状に押出した後、エアーナイフキャスト方式により25℃の回転ドラムに密着させて急冷し、厚さ150μmの未延伸シートを得た。続いてこの未延伸フィルムを、50～70℃に加熱した金属ロール上で長手方向に3.0倍に延伸して一軸延伸フィルムを得た。次に、テンター式横延伸機で巾方向に90℃で3.3倍延伸し、140℃で10秒間熱処理し冷却後巻取り、厚さ15μmの二軸延伸フィルムを得た。続いて巻取りフィルムロールを50℃に保温したストッカーで40時間熱処理した。

得られたフィルムの熱水収縮率、酸素透過度、曇度を測定し、フィルムロールのシワを観察した結果を表1に示す。

## 【0031】実施例2～5

ナイロン6とMXD6の混合質量比、熱処理温度を表1に示した内容に変更した以外は、実施例1と同様の手順でフィルムを得た。前記手順にしたがってフィルムを評価した結果を表1に示す。

## 【0032】比較例1

- 10 MXD6を配合しないこと以外は、実施例1と同様の手順でフィルムを得た。前記手順にしたがってフィルムを評価した結果を表1に示す。

## 【0033】比較例2～3

ナイロン6とMXD6の混合質量比を表1に示した内容に変更し、かつ二軸延伸フィルムロールを20℃で40時間保存したこと以外は、実施例1と同様の手順でフィルムを得た。前記手順にしたがってフィルムを評価した結果を表1に示す。

## 【0034】比較例4～6

- 20 ナイロン6とMXD6の混合質量比、熱処理温度を表1に示した内容に変更した以外は、実施例1と同様の手順で熱処理フィルムを得た。前記手順にしたがってフィルムを評価した結果を表1に示す。

## 【0035】

【表1】

		フィルム原料	熱処理温度	熱水収縮率	酸素透過度	曇度	フィルムシワ状態 (熱処理直後／ロール巻出時)
		N6/MXD6質量比	(℃)	(%)		(%)	
実施例	1	65/35	50	20/21	127	5.3	○/○
	2	70/30	50	22/24	136	4.9	○/○
	3	80/20	50	23/24	143	4.0	○/○
	4	65/35	60	21/21	119	5.6	○/△
	5	80/20	60	24/24	146	4.2	○/△
比較例	1	100/0	50	23/24	460	3.0	○/△
	2	65/35	20	21/21	182	5.4	○/○
	3	70/30	20	24/25	195	5.0	○/○
	4	65/35	30	22/22	174	5.1	○/○
	5	65/35	80	14/16	166	6.5	△/×
	6	80/20	80	13/12	201	5.5	△/×

(注)

N6: ポリ－カブラミド(ガラス転移温度: 48℃)

MXD6: ポリメタキシリレンアジバミド(ガラス転移温度: 75℃)

酸素透過度の単位: ml/m<sup>2</sup>・day・MPa

## 【0036】

【発明の効果】本発明によれば、シュリンク包装材料として適当な熱水収縮率を有すると共に、高湿度下でのガスバリアー性に優れた包装用フィルムを提供することが

可能である。また本発明のバリアシュリンクフィルムは、水物食品、食肉加工品をはじめとする重包装用途において極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

// B 2 9 K 77:00

B 2 9 K 77:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

F ターム(参考) 3E067 AA11 AB01 AB05 AB06 BB14A  
BB18A BC03A CA01 CA05  
CA06 EE48 FA01 FB01 FC01  
GD01  
4F071 AA54 AA55 AF61 AG28 BB06  
BB07 BC01 BC17  
4F073 AA00 AA17 AA29 BA29 BB01  
GA01 HA04  
4F210 AA29K AA30 AG01 AR06  
AR11 QA02 QA03 QC05 QC06  
QG01 QG18 QW05  
4J002 CL011 CL031 CL032 CL051  
CL052